

51

Int. Cl. 3:

B 01 D 39/18

D3

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



11

Offenlegungsschrift 29 15 677

21

Aktenzeichen: P 29 15 677.2

22

Anmeldetag: 18. 4. 79

43

Offenlegungstag: 6. 11. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Filtermittel und Filterpapier

57

Anmelder: Daifoot Ltd., Sakai, Osaka; Kikkawa Masamune Sake Brewing Co. Ltd., Kobe (Japan)

74

Vertreter: Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Zenno, Akira; Uebayashi, Toshiaki; Himeji, Hyogo; Shibano, Yasuhiro, Kobe (Japan)

DE 29 15 677 A 1

2915677

18. April 1979
P 13 809

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Filtermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens zum Teil aus raffinierten Linterfasern mit einem α -Zellulosegehalt von wenigstens 95%, einer Faserlänge von 0,6 bis 1,5 mm und einem Aufschließungsgrad von 30 bis 55° besteht.

2. Filterpapier, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens zum Teil aus raffinierten Linterfasern mit einem α -Zellulosegehalt von wenigstens 95%, einer Faserlänge von 0,6 bis 1,5 mm und einem Aufschließungsgrad von 30 bis 55° gefertigt ist.

030045/0032

ORIGINAL INSPECTED

PATENTANWALTE

-2-

2915677

A. GRÜNECKER

DPL-ING

H. KINKELDEY

DR-ING

W. STOCKMAIR

DR-ING - AER (CALTECH)

K. SCHUMANN

DR. RER. NAT. - DPL.-PHYS.

P. H. JAKOB

DPL-ING

G. BEZOLD

DR. RER. NAT. - DPL.-CHEM.

8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSTRASSE 43

18. April 1979

P 13 809

DAICEL LTD.

1, Teppochō, Sakai-shi,
Osaka, Japan und

KIKU-MASAMUNE SAKE BREWING CO., LTD.

7-15, Mikagehonmachi

1 chome, Higashinada-ku, Kobe-shi, Japan

Filtermittel und Filterpapier

- Ansprüche -

030045/0032

TELEFON (089) 922962

TELEX 05-29880

TELEGRAMME MONAPAT

TELEKOPIERER

ORIGINAL INSPECTED

Die Erfindung bezieht sich auf ein Filtermittel sowie auf ein Filterpapier für die Verwendung in einem Filtrierschritt bei der Herstellung von geschmacksempfindlichen Nahrungsmitteln, etwa alkoholischen Getränken wie Sake, Wein und Bier, oder Würzzusätzen, etwa Essig, Sojasauce, süßem Sake und Zucker. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Filtermittel aus raffinierten Linterfasern mit einem α -Zellulosegehalt von wenigstens 95% und einem Aufschließungsgrad von 30 bis 55°, welche durch Raffinieren von Linters und Schlagen der raffinierten Linters hergestellt werden, sowie auf ein aus den raffinierten Linterfasern gefertigtes Filterpapier.

Bei der Herstellung von Getränken und flüssigen Nahrungsmitteln, z.B. Sake, Wein, Bier, Sojasauce, Essig usw. aus landwirtschaftlichen Produkten spielt neben den Verfahrensschritten des Auspressens, Fermentierens und Konzentrierens die Filterung eine wesentliche Rolle. In den flüssigen Ausgangsstoffen für derartige Produkte sind die verschiedensten hydrophilen Verunreinigungen suspendiert. In einem bekannten Verfahren zum wirksamen Filtern derartiger Flüssigkeiten wird diesen ein Adsorptions- oder Filtermittel zugesetzt, welches die hydrophilen Verunreinigungen bindet, worauf die Flüssigkeit dann gefiltert wird. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird das Zusetzen der Filter verzögert, der Filterwiderstand verringert sich und die Verunreinigungen werden zu einem sehr großen Anteil zurückgehalten.

In diesem sogenannten Impfverfahren wird also ein Filtermittel der zu filternden Flüssigkeit zugesetzt und diese dann durch ein Filtermedium, etwa Filterpapier, ein Filttertuch, Drahtgaze oder poröses Porzellan gepreßt. In einem ähnlichen Verfahren wird auf ein Filtermedium eine Schicht eines Filtermittels in einer gewissen Dicke aufgetragen und die Flüssigkeit anschließend filtriert.

Bei der Herstellung von hochwertigem Sake wird ein Verfahren angewendet, bei welchem mit Aktivkohle geimpfter Rohsake mittels eines vorbeschichteten Filters filtriert wird.

Falls jedoch bei diesem Verfahren die Schicht aus dem Filtermittel zu dicht ist, kommt es schnell zum Zusetzen des Filters, und ist sie übermäßig porös, so werden die feineren Aktivkohleteilchen durchgelassen. Die Wahl des richtigen Filtermittels hat somit einen starken Einfluß auf den Ablauf des Filterverfahrens sowie auf die Qualität des gereinigten Sakes.

Unter den bekannten Filtermitteln wird Asbest bevorzugt verwendet. Es ist jedoch inzwischen bekannt, daß Asbeststaub gesundheitsschädlich ist. Im Hinblick auf die Gesunderhaltung des Personals am Arbeitsplatz ist Asbest daher weniger erwünscht, so daß ein Bedarf an einem anstelle von Asbest verwendbaren Filtermittel besteht. In Frage kämen etwa Diatomeenerde oder gemahlener Papierstoff, obgleich sie weniger geeignet sind. Diatomeenerde muß in sehr viel größeren Mengen verwendet werden als Asbest, so daß die Beseitigung des gebrauchten Filtermittels Schwierigkeiten bereitet. Filtermittel auf der Basis von Zellulose, wie etwa gemahlener Papierstoff, bieten den Vorteil, daß das gebrauchte Filtermittel verbrannt werden kann, bei Verwendung solcher Filtermittel ist jedoch das Verstopfen des Filters oder der Durchtritt von Verunreinigungen kaum zu vermeiden.

Die Erfindung geht aus von besonderen Eigenschaften von Linterfasern, welche es ermöglichen, durch Raffinieren solcher Fasern auf einen hohen Reinheitsgrad und durch anschließendes Schlagen der Fasern in Wasser zur Erzielung bestimmter Faserlängen und eines innerhalb eines bestimmten Bereichs liegenden Aufschließungsgrads ein

030045/0032

als Filtermittel verwendbares Produkt zu erzeugen.

Linterfasern haben einen kleineren Faserdurchmesser und ein größeres Füllvolumen sowie einen höheren Gehalt an -Zellulose als Holzschliffasern. Durch alkalische Behandlung von rohen Linterfasern und anschließende Behandlung derselben mit einem Oxydationsmittel wie Chlor, Natriumchlorit, Natriumhypochlorit oder Wasserstoffperoxid erhält man raffinierte Linters mit einem α -Zellulosegehalt von wenigstens 95%. Werden die raffinierten Linters dann in einem tragenden Medium, etwa Wasser, hohen Scherkräften ausgesetzt, d.h. also geschlagen, so werden sie dabei zerfasert und zerschnitten. Der Grad der Zerkleinerung und Zerfaserung oder Aufschließung ist abhängig von der Art der zum Schlagen verwendeten Vorrichtung, dem Verhältnis von Fasern und Wasser sowie von der Art und Weise, in welcher die Scherkräfte erzeugt werden. Bei zerfaserter oder aufgeschlossener Zellulose ist eine starke Wasserstoffbindung wirksam, und in den Bereichen, in denen derart aufgeschlossene Fasern übereinanderliegen, tritt eine Art Verflüssigung und Gelatinierung auf. Ein solches Schlagen, bei welchem vorwiegend eine Zerfaserung auftritt, wird daher als "Naß-Schlagen" bezeichnet, während man bei vorwiegendem Zerschneiden der Fasern von "Frei-Schlagen" spricht. Werden Linters und Holzschliff unter den gleichen Bedingungen geschlagen, so tritt bei Linter in sehr viel größerem Maße das "Frei-Schlagen" auf als bei Holzschliff. Ein aus geschlagenen, d.h. zerfaserten oder aufgeschlossenen Linters hergestelltes Papier hat eine hohe chemische Durchlässigkeit und eignet sich zum Imprägnieren mit Harzen. Bis zu einem sehr hohen Grad der Zerfaserung oder Aufschließung geschlagene Linters wurden bisher jedoch noch nicht für irgend welche besonderen Zwecke verwendet.

Es wurde nun festgestellt, daß Linterfasern, welche bis zu einem höheren Zerfaserungs- oder Aufschließungsgrad geschlagen sind als Linters für imprägnierbare Papiere besonders geeignet sind als Vorbeschichtungs-Filtermittel. Bei einem erhöhten Grad der mechanischen Aufschließung tritt eine Zerfaserung an den Oberflächen der Linterfasern ein, wobei dann der Durchmesser der zerfaserten Bereiche etwa $1/10$ des Durchmessers der Linterfasern an sich beträgt und im wesentlichen gleich dem Durchmesser von Asbestfasern ist. Bei Einhaltung der Faserlängen und des Grades der Zerfaserung innerhalb gewisser Bereiche ist ein Filtermedium erzielbar, welches ein hohes Aufnahmevermögen hat und kaum Verstopfungen verursacht. Fasern mit einem gewünschten Aufschließungsgrad können auch in der Weise erzeugt werden, daß aus Fasern mit einem geringeren Aufschließungsgrad ein Papier hergestellt und anschließend zermahlen wird. In diesem Falle wird der Aufschließungsgrad durch das Zermahlen erhöht.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Filtermittels sind die folgenden Vorteile erzielbar.

Hochgradig raffinierte Linterfasern haben einen sehr viel kleineren Anteil an löslichem Eisen und dergl. als andere Filtermittel, so daß die Reinheit und der Geschmack von Nahrungsmitteln nicht durch die Behandlung mit einem Filtermittel aus raffinierten Linterfasern beeinträchtigt werden. Bei einem aus Linterfasern mit einem hohen mechanischen Aufschließungsgrad gefertigten Filterpapier ist der Porendurchmesser sehr klein, so daß das Papier sehr kleine Teilchen zurückzuhalten vermag und somit eine sehr gute Filterwirkung erzielbar ist.

Im folgenden ist die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

2915677

- 6 . 7 .

Die verwendeten Proben von Linterfasern wurden in folgender Weise aufbereitet:

- Probe A: Raffinieren, Schlagen, Formen zu Papier und Naßzerkleinerung,
- Probe B: Raffinieren und Schlagen,
- Probe C: Raffinieren und Schlagen,
- Probe D: Raffinieren und Schlagen,
- Probe E: Raffinieren, Schlagen, Formen zu Papier und Trockenmahlen,
- Probe F: Raffinieren, Trocknen und Kaltvermahlen.

Die Faserlänge, der Aufschließungsgrad und der Polymerisationsgrad der Proben wurde nach den im folgenden beschriebenen Verfahren ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der mittleren Faserlänge wurde ein Clark Faserlängenverteilungs-Meßgerät nach dem vorgeschriebenen Verfahren verwendet.

Zur Bestimmung des mechanischen Aufschließungsgrades (Beating Degree) wurde ein Schopper-Riegler-Beating Degree-Prüfinstrument nach dem vorgeschriebenen Verfahren verwendet.

Der Polymerisationsgrad wurde auf der Basis eines ACS-Viskositätswertes berechnet, welcher nach einem in "Tests of Refined Cotton Linter"(JIS S-9001) festgelegten Verfahren bestimmt wurde.

030045/0032

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle I

Probe	Faserlänge (mm)	Aufschließungsgrad (%)	Polymerisationsgrad
A	1,253	53	1700 - 1800
B	1,358	35	1700 - 1800
C	0,825	53	1700 - 1800
D	0,819	37	800 - 900
E	1,152	42	1700 - 1800
F	1,014	7	1700 - 1800

Die Probe A wurde chemisch analysiert, und die Ergebnisse wurden mit denen der chemischen Analyse eines im Handel erhältlichen Papierstoff-Filtermittels verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

	Probe A	handelsübliches Filtermittel
α -Zellulose (%)	97,85	77,96
β -Zellulose (%)	0,11	2,90
γ -Zellulose	2,04	19,40
Öl und Fett (%)	0,06	0,20
Eisen (ppm)	18,57	36,99
Kupfer (ppm)	1,64	2,00
Mangan (ppm)	2,74	2,79
mittlere Faserlänge (mm)	1,253	0,600

Beispiel I

Es wurden die Einflüsse von Filtermitteln auf Sake untersucht. 25 g eines Filtermittels wurden 1 l Sake zugesetzt, das Gemisch wurde kräftig gerührt und 3 h bei 20 °C ruhen gelassen. Die Schwimmschicht wurde abgeschöpft, die Verfärbung sowie der Eisengehalt wurden bestimmt und eine Geschmacksprüfung durchgeführt. Die zugesetzte Menge des Filtermittels war erheblich größer als die

normalerweise für das Filtern verwendete, und es wurde keine Aktivkohle zugesetzt. Der in diesem Beispiel angeführte Versuch diente also lediglich der Ermittlung von abträglichen Einflüssen löslicher Bestandteile des Filtermittels.

Die Farbenreinheit (Durchlässigkeit (T %)) und der Eisengehalt wurden nach den im "Handbook of Analytical Methods Prescribed by the National Tax Administration Agency" beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Geschmacksprüfung wurde mit einer Gruppe von elf Experten nach dem Dreipunkte-Wertungsverfahren durchgeführt. Für die Bewertung wurde die Gesamtzahl der von der Gruppe erteilten Punkte herangezogen. Höhere Punktzahlen bedeuten dabei einen schlechteren Geschmack. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt. Die Bezeichnung "Kontrolle" bezieht sich auf Sake ohne Zusatz eines Filtermittels.

Tabelle III

Filtermittel	Farbenreinheit T (%)	Eisengehalt (ppm)	Geschmacks- prüfung
Asbest	88.0	0,061	33
Diatomeenerde	88,7	0,073	25
Linters Probe A	91,3	0,038	19
Kontrolle	93,2	0,025	11

Beispiel 2

Es wurde ein Filtrationsversuch in industrieller Größenordnung durchgeführt. Bei der behandelten Flüssigkeit handelte es sich um mit Aktivkohle versetzten, vom Niederschlag abgezogenen Sake, welcher durch eine mit einem Filtermittel vorbeschichtete Filterpresse filtriert wurde. Die Behandlungsbedingungen waren die folgenden:

- 9 .AV.
Aktivkohle:

Es wurde Aktivkohlepulver mit Teilchengrößen von 5% mehr als 0,149 mm, 25% von 0,044 bis 0,149 mm und 50% kleiner als 0,044 mm in einer Menge von 150 bis 200 g pro Kl Sake verwendet.

Filterpresse:

Es wurde eine quadratische Jumbo-Filterpresse der Firma Moriya Company mit einer Filterfläche von ca. 70 m² in siebenzig Stufen mit Filtertuch als Filtermedium verwendet.

Vorbeschichtung:

Das Filtertuch wurde in einer Menge von 100 g/m² mit dem Filtermittel vorbeschichtet, und es wurden 72 Kl vom Niederschlag abgezogener Sake innerhalb einer Zeitspanne von ca. 3 h gefiltert.

Der Druck der Filterpresse wurde in vorbestimmten Zeitabständen gemessen. Vom gefilterten Sake wurden Proben genommen und nach den nachstehend beschriebenen Verfahren auf Trübung und Kohlegehalt untersucht.

Trübung:

Die Trübung wurde nach dem im "Handbook of Analytical Methods Prescribed by the National Tax Administration Agency" beschriebenen Verfahren ermittelt.

Kohlegehalt:

Die Flüssigkeitsproben wurden durch ein Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm gefiltert und

030045/0032

ORIGINAL INSPECTED

der Kohlegehalt wurde nach der mit dem bloßen Auge feststellbaren Verunreinigung der Filtermembrane beurteilt.

Die verwendeten Filtermittel und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Die Änderung des Drucks während des Filterns ist auf die Erhöhung des Widerstands durch Verstopfung zurückzuführen. Die entsprechenden Beziehungen sind in Fig. 1 grafisch dargestellt. In Tabelle IV sind die Ergebnisse beim Filtern der überstehenden Flüssigkeitsschicht unter T1, die Ergebnisse beim Filtern des Aktivkohle und den Niederschlag enthaltenden Anteile unter T2 und die Ergebnisse beim Filtern der ruhenden Flüssigkeit nach 2,5 h unter T3 zusammengefaßt.

Tabelle IV

	Trübung			Kohlegehalt		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
Asbest	10	10	10	--	--	--
Probe A	10	10	10	--	--	--
Probe B	10	10	10	--	--	--
Probe C	10	10	10	--	--	--
Probe D	10	10	10	--	--	--
Probe E	15	11	10	--	gering	--
Probe F	12	12	10	--	--	--

Beispiel 3

Bei der Probe A handelte es sich um ein Linterpapier mit einem Trockengewicht von 66 g/m^2 vor dem Zerkleinern. Zwei Blätter des Linterpapiers wurden übereinandergelegt und in eine quadratische Filterpresse mit einer Filterfläche von 20 m^2 eingelegt. Bei der Filterpresse handelt es sich um eine unter der Modellbezeichnung B-500 von der Firma Naigai Shokukin gefertigte Vorrichtung.

90 Kl Sake wurden in einer Menge von 300 g pro Kl mit Aktivkohlepulver der im Beispiel 2 verwendeten Art versetzt und nach dem Absetzen des Niederschlags ohne die Verwendung irgendeines Filtermittels im Laufe von 4,5 h gefiltert. Im gefilterten Sake wurde kein nennenswerter Kohlegehalt festgestellt und der Geschmack sowie das Aussehen des gefilterten Sakes waren sehr gut.

In Fig. 1 ist der Widerstand gegen Verstopfen von verschiedenen Filtermittelpuben dargestellt.

030045/0032

ORIGINAL INSPECTED

2915677

13-

Nummer:

Int. Cl.2:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

P 13 809

29 15 877

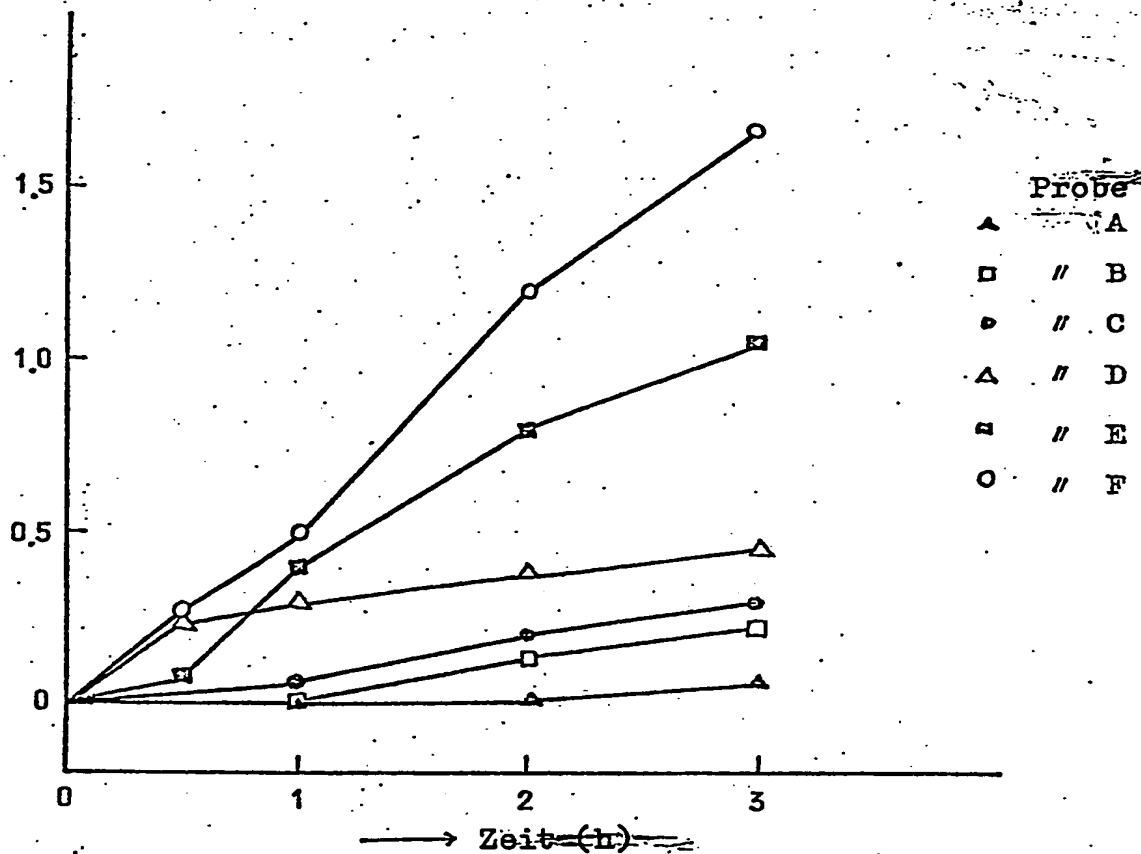
B 01 D 39/18

18. April 1979

6. November 1980

Fig. 1

第 1 圖



030045/0032

ORIGINAL INSPECTED